

⑫ 公開特許公報(A)

平2-308863

⑤ Int. Cl.⁵C 09 B 47/04
67/12

識別記号

庁内整理番号

7537-4H
7433-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)12月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニンの製造法

⑮ 特 願 平1-128426

⑯ 出 願 平1(1989)5月22日

⑰ 発 明 者 高 岸 岩 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑱ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニンの製造法

2 特許請求の範囲

- (1) ジクロロチタニウムフタロシアニン及び/
又はジプロモチタニウムフタロシアニンを炭
素数4以上のアルコール類と接触させること
を特徴とするオキシチタニウムフタロシアニ
ンの製造法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はオキシチタニウムフタロシアニン
(以下TiOPcと略記する)の製造法に係わる
ものである。

(従来の技術)

フタロシアニン類は、塗料・印刷インキ・樹
脂の着色或は電子材料として有用な化合物であ
り、近時電子写真感光体用材料として盛んに用
いられるようになった。

本発明者は、TiOPcの製造方法について種

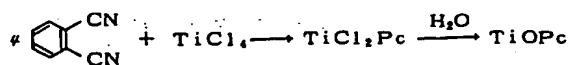
々検討した結果、TiOPcの3種の結晶形の存
在を確認し、それらの製造方法を提案した(特
開昭62-256865号、特開昭62-
256867号、特開昭63-366号)。

その方法は、反応時の昇温速度、反応後の伊過
温度等を微妙に制御する必要があり、ややもす
ると2種の結晶形の混合物が得られるうらみが
あった。

又、特開昭61-217050号公報によれ
ば、ジクロロチタニウムフタロシアニン(以下
TiCl₂Pcと略記する)をアンモニア水と共に
加熱した後アセトン洗浄してTiOPcを得て
いるが、操作が煩雑で、結晶形も2種類の混
合物になり易い欠点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

前述の如く、従来法はフタロジニトリルと四
塩化チタンとの縮合反応で生成するTiCl₂Pc
を、水又はアンモニア水で加水分解すること
によってTiOPcを得ているが、前述の欠点のみ
ならず、TiCl₂Pcの次式



における加水分解に長時間を要すること、得られるTiOPcの結晶化度が低く、更にN-メチルピロリドンやアセトン等による処理が必要である等の問題を内包している。

本発明者は、かかる問題点を解決し容易にTiOPcを取得すべく鋭意検討した。

(問題点を解決するための手段)

その結果、驚くべきことに、 TiCl_2Pc 及び/又はジプロモチタニウムフタロシアニン(以下、 TiBr_2Pc と略記する)を炭素数4以上のアルコール類と接触させることにより、極めて簡単にTiOPcの結晶が得られることを見出し、本発明に到達した。

又、本発明の方法によって得られるTiOPcの結晶は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 10.2° 、 12.3° 、 15.3° 、 18.6° に主たる回折ピークを有しており、単一結晶形のTiOPcであることが判明

- 3 -

き、常温でも可能であるが、好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。温度が高い程TiOPcの生成速度が速いので、沸点の高いアルコール類を用いるのが有利である。接触時間はアルコールの種類と量及び温度によって異なるが、通常、 130°C の場合、1~3時間で十分である。

TiCl_2Pc 、 TiBr_2Pc と炭素数4以上のアルコールの使用重量比については特に制限はないが、一般に接触効率、操作性等を考慮すれば、1:5~100の範囲が好ましい。アルコール類の使用量が少なすぎる場合は、 TiCl_2Pc との接触効率が悪くなり、TiOPcの生成速度が低下する。又、上記の範囲以上用いても、TiOPcの生成速度は大きくならないので無意味である。

TiCl_2Pc 、 TiBr_2Pc と炭素4以上のアルコールの接触方法にも特に制限はないが、攪拌槽で両者を混合する方法が好適である。これ以外の方法としては、 TiCl_2Pc 、 TiBr_2Pc を充填したカラムにアルコール類を流通させる方法が

した。即ち、従来法に屢々認められる他の結晶形のTiOPcは混在しない。

更に又、本発明方法で得られるTiOPcは、結晶化度も十分高く、そのままでも実用に耐え得るものであるが、必要に応じて水、メタノール、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒処理を行なうこともできる。

本発明に用いられるアルコール類は、炭素数4以上のものであれば任意に選択できる。例えば、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂肪族又は脂環式アルコール類、ベンジルアルコール、 β -フェニルエチルアルコール等の芳香族置換アルコール類等が挙げられる。勿論、上記以外のアルコール類も適用可能であり、ニトロ基、メトキシ基、ハロゲン等を含むアルコール類でもよい。

TiCl_2Pc 、 TiBr_2Pc と炭素数4以上のアルコール類を接触させる時の温度は任意に選択で

- 4 -

あるが、要するに両者を接触させる方法であればよい。

(発明の効果)

以上詳述した如く、本発明方法は従来法に比べて極めて簡単に得られ、而も特定の結晶形を有するTiOPcが選択的に得られるので、工業的規模での製造にも極めて有利である。

(実施例)

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた1L反応フラスコに、オルトフタロジニトリル9.2g(0.0359モル)と α -クロルナフタレン600mlを仕込み、攪拌下、四塩化チタン2.0ml(0.0182モル)を加えて 200°C に昇温した。同温度で5時間反応し、反応液を 120°C まで冷却した後、熱戸過して TiCl_2Pc の緑青色混

- 5 -

- 6 -

ケーキ 110g を得た。

次に、温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた 1ℓ 反応フラスコに TiCl_4Pc の湿ケーキ 110g とノルマルブタノール 600 ml を仕込み、攪拌下 118℃ で 2 時間還流した後、ろ過して TiOPc の青色結晶 75g (乾燥重量) を得た。収率 73%。



得られた結晶の粉末 X 線回折スペクトルは、図 1 に示したように、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 10.2° 、 22.3° 、 25.3° 、 28.6° に特徴的な回折ピークを有していた。

又、元素分析値は次の通りであった。

	C	H	N
理論値 (%)	66.68	2.80	19.44
実測値 (%)	66.40	2.59	19.23

実施例 2~6、比較例 1、2

アルコールの種類と処理条件を変えた以外は、実施例 1 と同様に実験した結果を次表に示す。

No.	アルコールの種類	処理条件		生成物	粉末 X 線回折スペクトル
		温度 (°C)	時間 (hr)		
実施例 2	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	82	3	78	図 1 と同じ
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	138	2	79	"
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$	150	2	71	"
5		150	2	67	"
6		150	2	73	"
比較例 1	CH_3OH	65	5	84	図 2
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	82	3	81	図 3

- 7 -

粉末 X 線回折スペクトルから、比較例 1 で得られた生成物は TiCl_4Pc が主成分と考えられる。また、比較例 2 で得られた生成物は TiOPc の 2 種以上の結晶形の混合物と考えられる。

4 図面の簡単な説明

図 1 は実施例 1 で得られた TiOPc の粉末 X 線回折スペクトルである。

図 2 は比較例 1 で得られた生成物の粉末 X 線回折スペクトルであり、図 3 は比較例 2 で得られた生成物の粉末 X 線回折スペクトルである。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほかノ名)

- 8 -

- 9 -

図-1

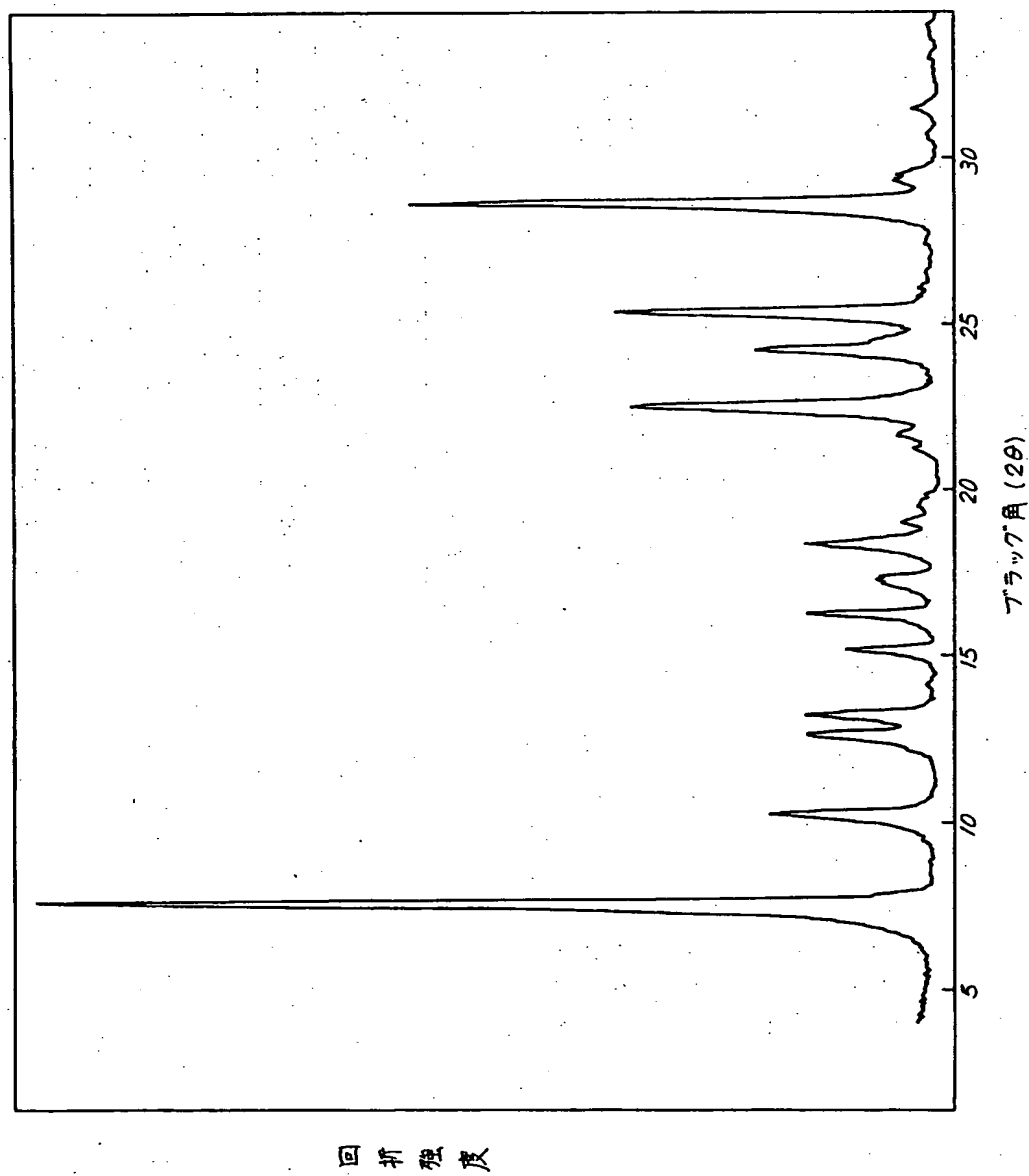


図-2

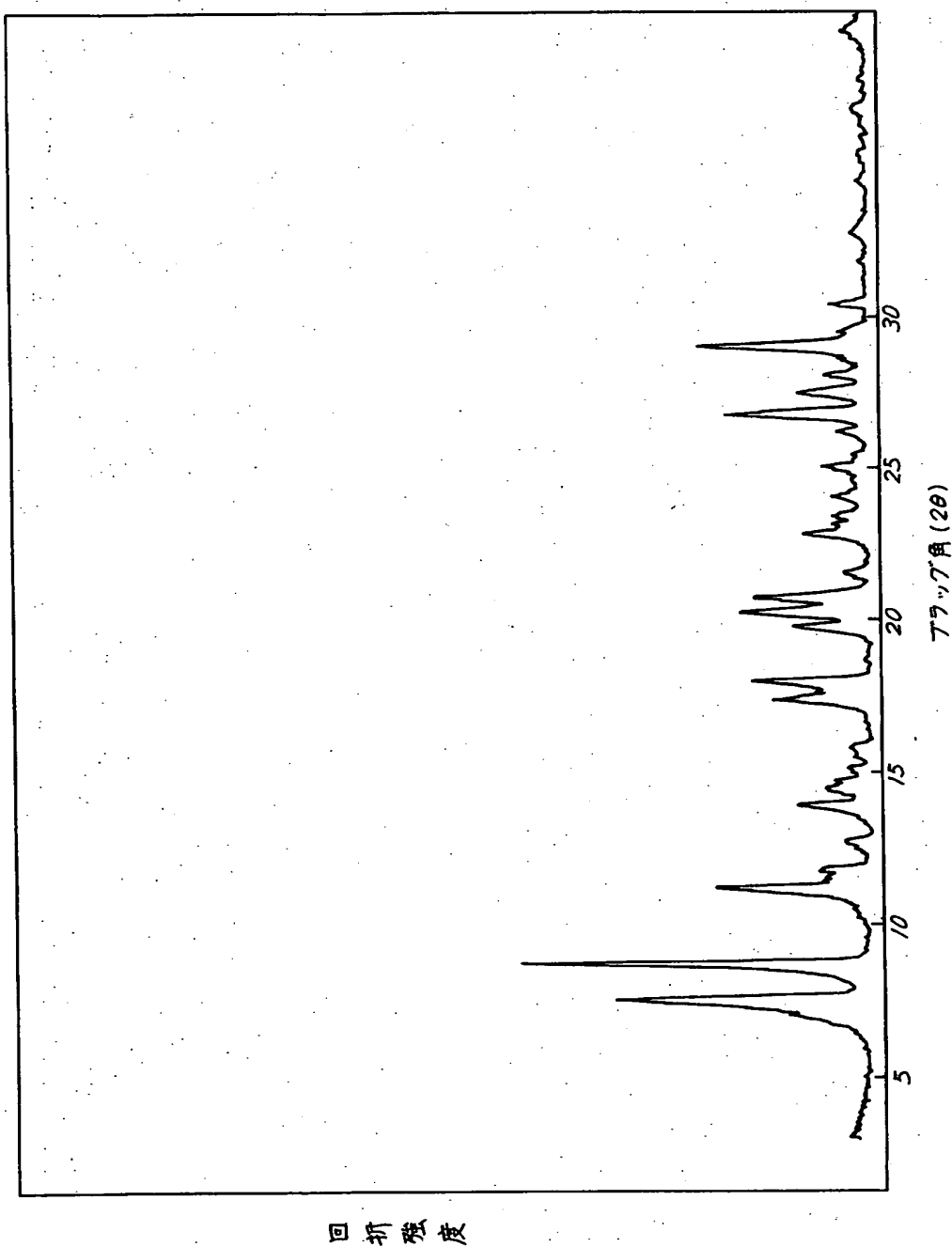
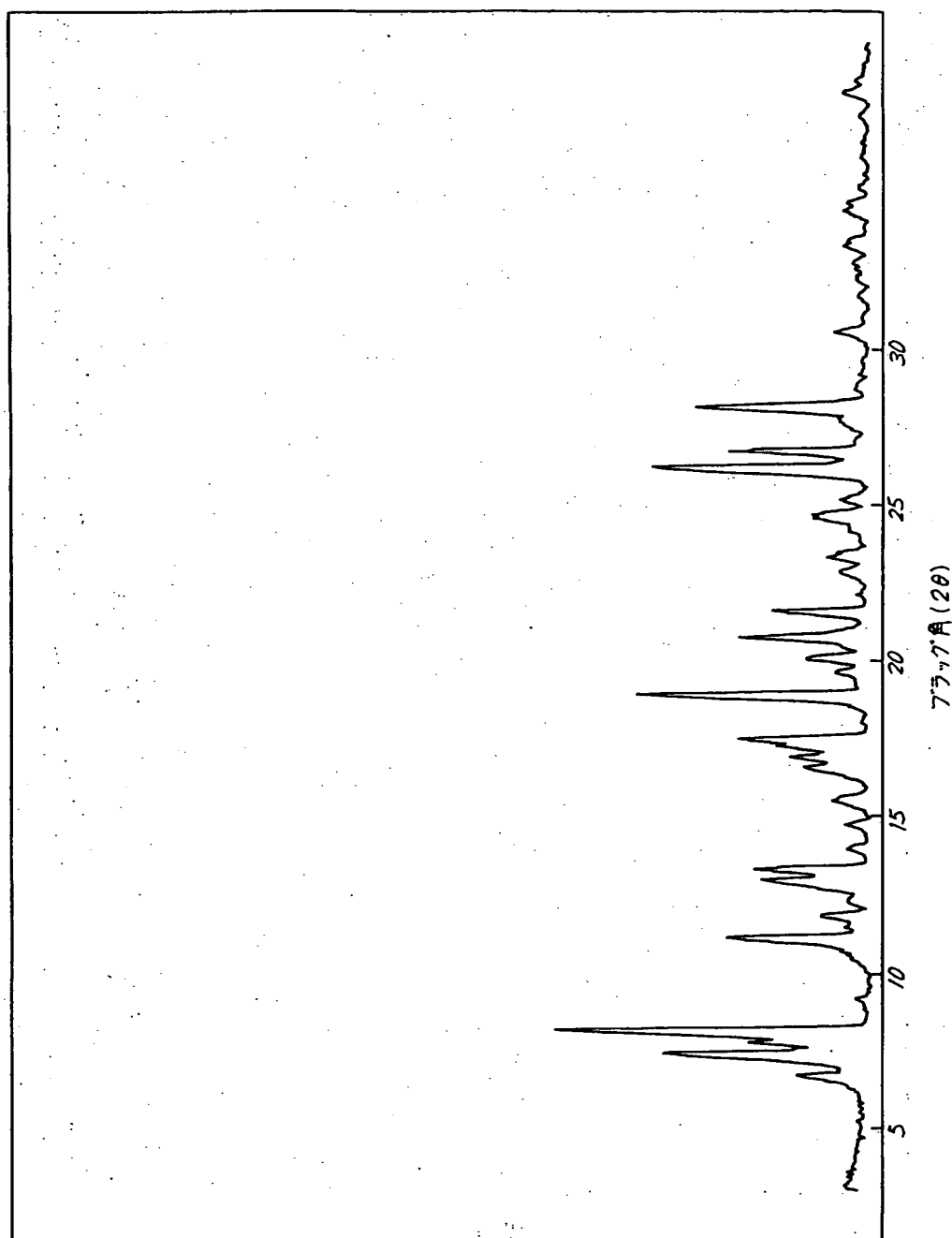


図-3



回折強度